

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
IA n'utiliser que pour les
commandes de reproduction.

2 278 708

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 74 25877

(24) Procédé pour la polymérisation thermique de matières synthétiques.

(51) Classification internationale (Int. Cl.²). C 08 F 2/00; B 27 K 3/34; C 08 G 85/00.

(22) Date de dépôt 25 juillet 1974, à 15 h 8 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : Demande de brevet déposée en Autriche le 26 juillet 1973, n. A 6.570/73
aux noms des demandeurs.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 7 du 13-2-1976.

(71) Déposant : ARLEDTER Hanns F. et MEHL Werner, résidant en Autriche.

(72) Invention de : Hanna F. Arledter et Werner Mehl.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Malémont, 103, rue de Miromesnil, 75008 Paris.

L'invention concerne un procédé pour la polymérisation
5 thermique, la polycondensation ou la condensation de matières synthétiques monomères, comme les monomères vinyliques ou des matières synthétiques à poids moléculaire peu élevé mais durcissables, comme les uréthanes, des
10 résines polyester non saturées, composés allyliques, résines à base de formaldéhyde de phénol et similaires, dans des matériaux poreux, comme en particulier le bois, le béton-mousse et similaires.

15 Conformément à l'invention, il est prévu que l'adduction contrôlée de chaleur, en vue du réglage de la température de démarrage de réactions chimiques exothermiques ou la
20 continuation de réactions endothermiques de matières synthétiques monomères ou liquides ainsi que l'élimination de la chaleur excédentaire au cours de réactions chimiques exothermiques a lieu au moyen de média de transfert thermique présents à l'état liquide dans la gamme des températures des réactions chimiques qui se déroulent, par exemple pour la polymérisation in-situ de méthacrylate de méthyle monomère dans du bois, il est en outre prévu d'utiliser
25 comme liquide de support thermique des matières ne réagissant pas chimiquement avec les matières synthétiques présentes dans le matériau poreux, d'enlever après la polymérisation les média de transfert thermique des surfaces de ces
30 matériaux à l'aide d'un solvant approprié et de séparer le cas échéant de la solution obtenue les substances ayant
35

servi à l'imprégnation.

5

Le nouveau procédé se distingue de la polymérisation de monomères in-situ dans le bois par le fait que l'on utilise au lieu d'air et de gaz qui sont de mauvais conducteurs de la chaleur, comme médium de support thermique, des liquides inertes à haute conductibilité thermique, entrant en contact direct avec le matériau à polymériser, en y faisant baigner ce dernier de façon régulière et avec une agitation contrôlée, garantissant de ce fait une adduction et une élimination de chaleur exactement contrôlées, sensiblement plus importantes, réparties sur toute la surface du matériau, limitant l'admission d'oxygène pendant la polymérisation, diminuant les pertes en monomères au moment de la polymérisation et augmentant la vitesse du déroulement de la réaction.

20

Par la demande allemande DOS N°2 040 356, on a également eu connaissance d'une version du procédé de durcissement par radiation ionisante dans laquelle, après l'imprégnation d'un objet poreux avec un liquide polymérisable, cet objet est entouré d'une couche liquide formant un corps protecteur. Cette couche est solidifiée avant que ne commence l'opération d'irradiation conduisant à la polymérisation et, même si l'irradiation conduit à une nouvelle liquéfaction partielle du corps protecteur, la matière de ce corps protecteur ne peut être utilisée pour le contrôle de l'adduction et de l'élimination de la chaleur, étant donné que sa température est fixée sans équivoque possible par la configuration géométrique et la dose de radiation utilisée. Ce corps protecteur sert donc uniquement à protéger le monomère de l'accès de l'air.

35

Les méthodes connues de la polymérisation exothermique de matières synthétiques monomères dans des matériaux poreux ont l'inconvénient qu'au cours du déroulement du processus de fabrication il faut modifier au moins deux fois l'arrangement des produits, c'est-à-dire que ces derniers seront à manipuler individuellement en vue d'éviter des accumulations de chaleur au moment de la polymérisation. Ce procédé est coûteux,

40

5 de même que les appareillages de fabrication connus sont sensiblement plus coûteux que ceux à utiliser pour le nouveau processus.

10 Il est en effet connu d'utiliser par exemple du polyéthylène-glycol comme support thermique dans de petits agrégats de vulcanisation à chauffage électrique et pour des bains d'immersion pour la vulcanisation sans pression d'articles solides en caoutchouc. Nouvelle, est cependant l'utilisation de média de support thermique liquides, comme par exemple du polyéthylèneglycol pour la polymérisation in-situ de monomères, par 15 exemple du méthacrylate de méthyle liquide dans du bois imprégné ou l'utilisation de matériaux poreux imprégnés de matières synthétiques liquides, ainsi que la résolution des problèmes liés à cette tâche.

20 Conformément à l'invention, les pièces peuvent en un premier temps être versées ou empilées, en désordre ou de façon ordonnée, dans un panier perforé, sans autre manipulation des pièces individuelles et parcourir ainsi tout le cycle de travail, débutant par le gonflement, séchage, évacuation, imprégnation, 25 polymérisation contrôlée, lavage, et finissant au durcissement et à la climatisation.

30 Les problèmes critiques de répartition de la chaleur au moment de la polymérisation des matériaux selon les procédés connus se trouvent supprimés par la méthode conforme à l'invention. L'adduction et l'élimination de la chaleur deviennent indépendantes de l'arrangement des pièces dans le polymérisateur.

35 Le nouveau procédé de polymérisation in-situ du bois proposé comme médium d'adduction et d'élimination de la chaleur des liquides inertes, comme le polyéthylèneglycol, la glycérine, des cires fondues, la pyridine, des hydrocarbures chlorés, du naphtalène, du naphtalène chloré, des alliages métalliques à bas point de fusion (50°C), de la paraffine, la stéarine, des huiles, et matières similaires, ne formant pas de composé direct avec les monomères ou avec le bois imprégné d'un monomère-

5 re ou d'une matière synthétique et que l'on peut à nouveau enlever par lavage de la surface du bois polymérisé.

10 Le bois ou la pièce imprégné avec le monomère liquide cataly-
15 sé, par exemple avec du méthacrylate de méthyle (MAM) se trou-
vant en désordre ou empilé dans un panier perforé, est plon-
gée dans le liquide de support thermique inerte et laissé dans
celui-ci, en l'absence de l'oxygène de l'air et sous la pres-
sion fournie par le niveau du liquide, la température étant
contrôlée et réglable, de sorte qu'il baigne entièrement dans
le support thermique dont l'agitation est contrôlée, jusqu'à
ce que le produit atteigne les températures de démarrage de
la polymérisation et que la réaction exothermique et le dur-
cissement de la matière synthétique dans le bois puissent être
achevés à des températures exactement définies et contrôlables.

20 Pendant cette opération, une attention particulière est attri-
buée au fait que jusqu'à la fin de la polymérisation exother-
mique la température, par exemple pour du bois, à l'intérieur
de la pièce ne monte pas au-dessus de 90-95°C, pour éviter
un dégazage et une exsudation de monomère ou de matière syn-
thétique encore liquide ou la formation de vapeurs.

25 La chaleur de réaction à amener à la surface de la pièce
30 ou à éliminer de celle-ci est réglée à cette occasion par un
passage contrôlé à travers le récipient de polymérisation et
le réglage de la température (refroidissement).

35 A la fin de la réaction chimique et après réglage de la tem-
pérature de durcissement (par exemple de 105°C environ), le
panier perforé rempli de bois polymérisé est retiré et soumis
à une opération de lavage, pour enlever le liquide de support
thermique retenu à la surface du bois ou du panier (environ
2-5 % du poids du bois).

40 Les Figures 1 et 2 montrent par exemple l'exécution du proces-
sus de polymérisation et de lavage, comme il fut exécuté à

l'échelle du laboratoire.

5

Le récipient de polymérisation P est, par exemple, rempli de polyéthylèneglycol à une température de 60-70°C. Ce liquide de support thermique est maintenu aux températures désirées à l'aide d'un échangeur de chaleur 2 et d'une pompe de circulation 1. Le panier perforé 3 rempli de bois imprégné du monomère de méthacrylate de méthyle catalysé est alors immersé dans le liquide de support thermique.

15

Par suite du passage régulier du liquide à travers le panier perforé, chaque pièce de bois est réchauffée de manière uniforme et la chaleur de réaction exothermique formée est éliminée dans les proportions voulues. La polymérisation a lieu, en utilisant du méthacrylate de méthyle (MAM), par exemple dans un délai de 30-45 minutes, le durcissement consécutif de la matière synthétique dans le bois dans un délai de 10-15 minutes, pour une température de 105°C.

25

Le panier perforé rempli du bois polymérisé terminé est alors sorti du récipient de polymérisation, débarrassé sur les surfaces de l'excédent de la matière servant de support thermique au moyen d'un appareil vibrant, et plongé, à des températures prérégées données, de par exemple 60-90°C, pendant 3 minutes dans un récipient de lavage I, rempli d'une solution, par exemple à 20 %, de polyéthylèneglycol (PEG) à 80°C par exemple. Pour chaque charge de 100 kg de bois polymérisé, environ 3-6 kg de PEG passent dans les 150 l du liquide de lavage dont la concentration en PEG passe alors à environ 23 %. Le lavage a lieu sous écoulement turbulent du liquide de lavage.

35

Le panier perforé contenant le bois polymérisé prélavé est maintenant transféré, selon la Figure 1, du récipient de lavage I dans le récipient de lavage II, où 100 kg de bois polymérisé font entrer environ 2-3 kg de liquide à 23 % de PEG, donc 0,7 kg de PEG dans les 150 l de liquide de lavage II à 80°C (0,45 % de PEG).

5 Dans le récipient III a lieu le lavage terminal à l'aide d'eau chaude. Comme, dans les 150 l d'eau chaude dans le récipient III n'entrent que 2 l du liquide qui était retenu sur les surfaces, contenant 9 g de PEG, il ne reste, après le lavage dans le récipient III, sur la surface de 100 kg de bois polymérisé que 3 l de liquide, contenant 8 g de PEG. Après la sortie 10 du bois polymérisé du récipient III en vue du séchage de la surface, la surface du bois polymérisé est alors presque exempte de PEG.

15 Après achèvement du processus de polymérisation on rétablit dans le récipient de polymérisation P le même niveau de support thermique, en amenant du récipient A par exemple 5 kg de PEG par 100 kg de bois polymérisé, étant donné qu'avec chaque charge de bois environ 5 l de PEG sont transportés dans le récipient de lavage I. On peut alors introduire une nouvelle charge à polymériser.

20 A la fin du processus de lavage on introduit pour chaque fois 100 kg de bois polymérisé par exemple 25 kg de liquide PEG du récipient de lavage I dans le réservoir de stockage du PEG B et il s'écoule du récipient de lavage II 20 l de liquide de lavage vers le récipient I, 20 l de liquide de lavage du récipient III vers le récipient II et 20 l d'eau chaude du réservoir de stockage d'eau chaude V vers le récipient III. Par cela, les niveaux des liquides dans les récipients A, I, 25 II et III sont remis en leur état initial et la prochaine charge de lavage peut commencer. Ce processus peut être exécuté sous commande automatique.

30 Etant donné qu'il faut, par récipient de polymérisation et par charge de bois, 50 à 75 minutes pour la polymérisation et le durcissement final et pour l'opération de lavage dans les 3 récipients seulement de 12 à 15 minutes environ, on peut mettre en place pour chaque fois une installation de lavage (I, II, III) environ 4-5 récipients de polymérisation P. Lorsque les récipients de polymérisation ont une capacité de chaque fois 400-500 kg de bois polymérisé, on peut faire passer,

5 en exploitation continue, par heure de fonctionnement, 5 charges d'un total de 2 tonnes ou environ 2 m³ de bois polymérisé.

10 L'arrangement prescrit de 4-5 récipients de polymérisation et de 3 récipients de lavage peut également être remplacé par la combinaison d'un récipient de polymérisation avec un récipient de lavage W et l'ajonction de 4-6 réservoirs de stockage de PEG et d'eaux de lavage à différentes concentrations, où l'opération de lavage a lieu en transvasant par une pompe les solutions de lavage d'un réservoir de stockage par l'intermédiaire du récipient de lavage W dans le prochain réservoir de stockage, conformément à la Figure 2.

15 20 La capacité de débit de l'installation de polymérisation et de lavage décrite ci-dessus est en théorie d'environ 48 tonnes de bois polymérisé en 24 heures.

25 Selon les échantillons de bois dont on dispose jusqu'à présent, les caractéristiques spécifiques du bois sont équivalentes à celles des produits obtenus à l'aide d'autres méthodes de polymérisation.

30 Comme liquides de lavage pour les matériaux polymérisés on se servira d'eau lorsqu'on a utilisé du polyéthylèneglycol ou des média de support thermique solubles dans l'eau.

35 40 Lorsqu'on utilise de la stéarine, paraffine, des cires, des hydrocarbures chlorés, unaphtalène etc. comme support thermique, on se servira de solvants inertes organiques, de la série aliphatique ou aromatique les plus appropriés et les moins chers, ne réagissant de préférence pas avec la matière synthétique contenue dans le matériau poreux ou avec les surfaces de ce matériau et qui en même temps ne sont pas un solvant pour la matière synthétique polymérisée dans le matériau. On peut par exemple utiliser à cet effet des hydrocarbures chlorés, du benzène et ses dérivés et d'autres solvants usuels similaires.

- 5 Les solutions de lavage, enrichies au cours du circuit fermé selon les Figures 1 et 2, sont ensuite distillées et les substances d'échange thermique récupérées ; les solvants étant réutilisés dans le processus.
- 10 Au cours de la polymérisation des matières synthétiques dans le matériau, de faibles quantités de monomères ou de matières synthétiques faiblement polymérisées passent dans le liquide de support thermique. Une régénération occasionnelle ou purification du liquide de support thermique sera donc nécessaire.
- 15 En cas d'une polymérisation de méthacrylate de méthyle dans le bois, non contrôlée ou trop rapide, des résines de polyméthacrylate de méthyle encore liquides peuvent par exemple exsuder des pores du bois.
- 20 Les substances qui se séparent flottent alors à la surface du liquide de support thermique et peuvent être enlevées à l'aide d'un séparateur pour matières surnageantes.
- 25 De faibles quantités de monomères, par charge de bois, peuvent également pénétrer dans le liquide échangeur thermique et se polymériser au sein de celui-ci. En utilisant du polyéthylène-glycol comme liquide échangeur thermique celui-ci devrait être régénéré après chaque fois 10-20 charges de bois polymérisées.
- 30 La séparation du polyméthacrylate de méthyle dans le PEG est obtenue avantageusement par flocculation, en diluant le PEG avec de l'eau. Dans l'exemple d'exécution représenté, la flocculation a lieu en ajoutant 50 l d'eau chaude à 900 kg de PEG après 13-14 charges dans l'agrégat d'épuration D.
- 35 Dans une solution contenant de 25 à 35 % de PEG, le polyméthacrylate de méthyle (Poly-MAM) est floculé à grain fin et peut être filtré. La solution de PEG filtrée peut être utilisée pour le pré-gonflement du bois dans le processus cyclique pour la stabilisation dimensionnelle du bois et le Poly-MAM séché
- 40

5 est dissous dans le MAM et ajouté à la solution de MAM desti-
née à l'imprégnation.

10 Etant donné que l'on utilise pour la fabrication de 100 kg
de bois polymérisé environ 15 % de PEG pour la stabilisation
dimensionnelle, il est avantageux de retirer, après chaque
polymérisation d'une charge de bois, par 100 kg de bois poly-
mérisé, environ 15 kg de liquide échangeur thermique contenant
le PEG, de la cuve du polymérisateur et de les remplacer par
15 kg de PEG frais. On évite ainsi un enrichissement indésira-
ble du PEG dans la cuve du polymérisateur, de sorte que l'on
peut travailler sans perte de matière première en un proces-
sus cyclique direct, avec insertion d'un filtre pour retenir
la matière synthétique flokulée.

R e v e n d i c a t i o n s

5

1. Procédé pour la polymérisation thermique, polycondensation ou la condensation de matières synthétiques monomères, comme les monomères vinyliques ou les matières synthétiques à faible poids moléculaire mais durcissables, comme les uréthannes, les résines polyester non saturées, les composés allyliques, les résines à base de formaldéhyde de phénol et similaires dans des matériaux poreux, comme en particulier le bois, le béton-mousse et similaires, caractérisé en ce que l'adduction contrôlée de chaleur, en vue du réglage de la température de démarrage des réactions chimiques exothermiques ou la continuation de réactions endothermiques s'appliquant à des matières synthétiques monomères ou liquides et l'élimination de la chaleur excédentaire au cours de réactions chimiques exothermiques, a lieu au moyen de média de transfert thermique présents à l'état liquide dans la gamme de températures des réactions chimiques qui se déroulent par exemple pour la polymérisation in-situ de méthacrylate de méthyle monomère dans du bois, et en ce que l'on utilise comme liquide de support thermique des matières ne réagissant pas chimiquement avec les matières synthétiques présentes dans le matériau poreux, que l'on enlève en outre après polymérisation les média de transfert thermique des surfaces de ces matériaux à l'aide d'un solvant approprié et que l'on sépare le cas échéant cette solution des substances ayant servi à l'imprégnation.

30

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les matériaux à soumettre à la réaction chimique, imprégnés de matières synthétiques, sont immergés dans un liquide de transfert thermique ^{en ce} et que l'on règle, en vue d'obtenir une adduction et une élimination de chaleur contrôlées, la température et l'agitation du support thermique dans lequel devra baigner le matériau, par des mesures appropriées comme le sont l'utili-

5 sation d'échangeurs de chaleur réglables et d'installations de circulation de liquides également réglables.

10 3. Procédé selon l'une des revendications 1 à 2, caractérisé en ce que l'on utilise comme liquides de support thermique : du polyéthylèneglycol, de la stéarine, ^{de la} paraffine, des cires, des huiles lourdes, la pyridine, des hydrocarbures chlorés, du naphtalène chloré, des diphenyles chlorés ou l'alliage de Wood.

15 4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que, pour l'élimination du liquide de support thermique retenu à la surface des matériaux, on fait suivre, lorsque la réaction chimique dans le matériau est terminée, une opération de lavage avec de l'eau pour le polyéthylèneglycol, ou avec des hydrocarbures halogénés ou aromatiques pour les paraffines, les cires et matières similaires.

20 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on utilise comme liquide de support thermique, par exemple pour la polymérisation in-situ du polyéthylène-glycol 1000 - 1500, qui est ensuite, après enrichissement à contre-courant en circuit fermé, amené au cours d'une opération de lavage comprenant de 2 à 4 échelons, à une teneur de 20-30 % de polyéthylèneglycol du liquide de lavage du premier échelon.

25 30 6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que, pour la polymérisation de monomères vinyliques dans le bois, on commande par refroidissement et élimination de la chaleur de réaction la température du liquide de support thermique et l'entourage régulier, réglable des pièces par le bain pendant la réaction exothermique, de telle façon que la chaleur de polymérisation créée à l'intérieur des pièces ne puisse dépasser 85-95°C jusqu'à la fin de la réaction de durcissement.

35 40 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé

5 en ce qu'on flocule et filtre les matières synthétiques passées dans le liquide échangeur de chaleur contenant du polyéthylèneglycol au cours de la polymérisation des monomères par dilution avec de l'eau ^{en ce} que l'on ajoute les particules de matière synthétique filtrées et séchées à la solution du monomère destinée à l'imprégnation.

10

15 8. Installation pour l'exécution du procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce qu'elle se compose d'un récipient chauffable pour le liquide de transfert thermique (A), d'un récipient de polymérisation (P), comportant des dispositifs pour maintenir constante et régler la température du liquide de support thermique dans une gamme de 20-160°C ainsi qu'un dispositif de circulation, d'un échangeur de chaleur et d'un dispositif de régulation de température pour le médium de support thermique, d'un récipient pour recevoir le médium de support thermique usé et le liquide de lavage, d'un dispositif (D) de filtrage, régénération et concentration éventuelle du liquide de lavage et du liquide échangeur de chaleur et comporte en outre des récipients de lavage (I), (II) et (III), dont l'un au moins comporte des dispositifs de circulation et d'échange de chaleur pour régler la température du liquide de lavage et un récipient additionnel (C) pour du liquide de lavage pur ainsi que d'autres réservoirs pour le liquide de lavage.

20

25 9. Installation selon la revendication 8, caractérisée en ce qu'il est prévu un engin de levage à l'aide duquel un panier de charge (IV), rempli du matériau poreux imprégné, peut être introduit successivement dans le récipient de polymérisation (P) puis (après polymérisation des matériaux) passé d'abord à travers le récipient de lavage (I), puis par le récipient de lavage (II) et le récipient de lavage (III) pour aller ensuite, après séchage et climatisation du produit polymérisé, à la fabrication.

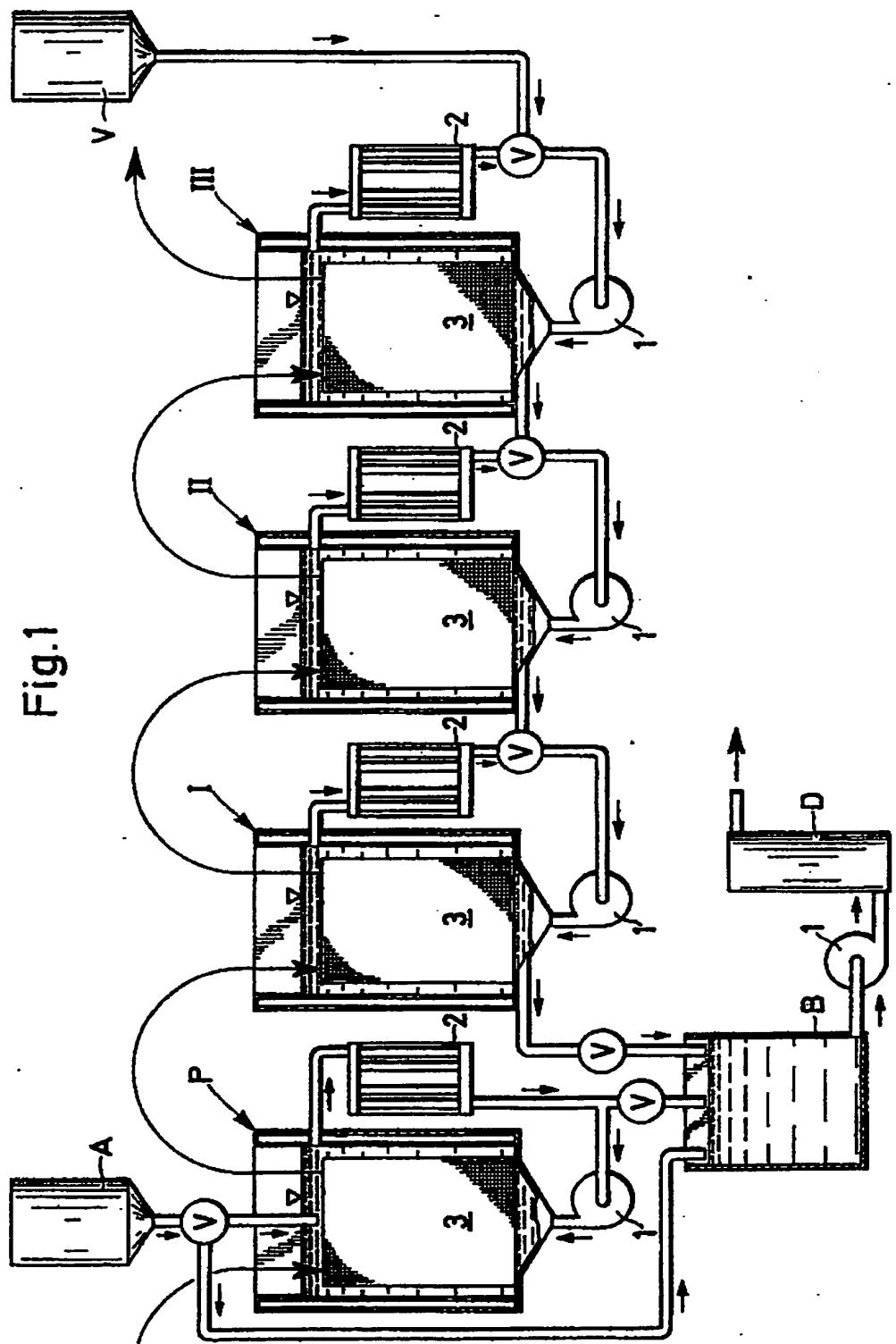
30

35 10. Installation selon l'une des revendications 8 et 9, carac-

- 5 tris e en ce que plusieurs récipients de polymérisation (P) sont accouplés par des soupapes command es automatiquement avec un seul récipient de lavage (I) et avec 3-6 réservoirs d'eau et une pompe, de telle façon que le panier de charge (IV) n'est amené qu'une seule fois du récipient de polymérisation (P) dans le récipient de lavage (I) et ^{en ce} que le lavage a lieu par remplissage et vidage et transvasement successifs par la pompe de la solution de lavage, ´a partir des réservoirs de stockage.

10

15 11. Installation selon les revendications 8 ´a 10, caractérisée en ce que le récipient de polymérisation (P) est ´equip  d'un séparateur pour les particules solides de polymère, am n es ´a surnager par des bulles de gaz.



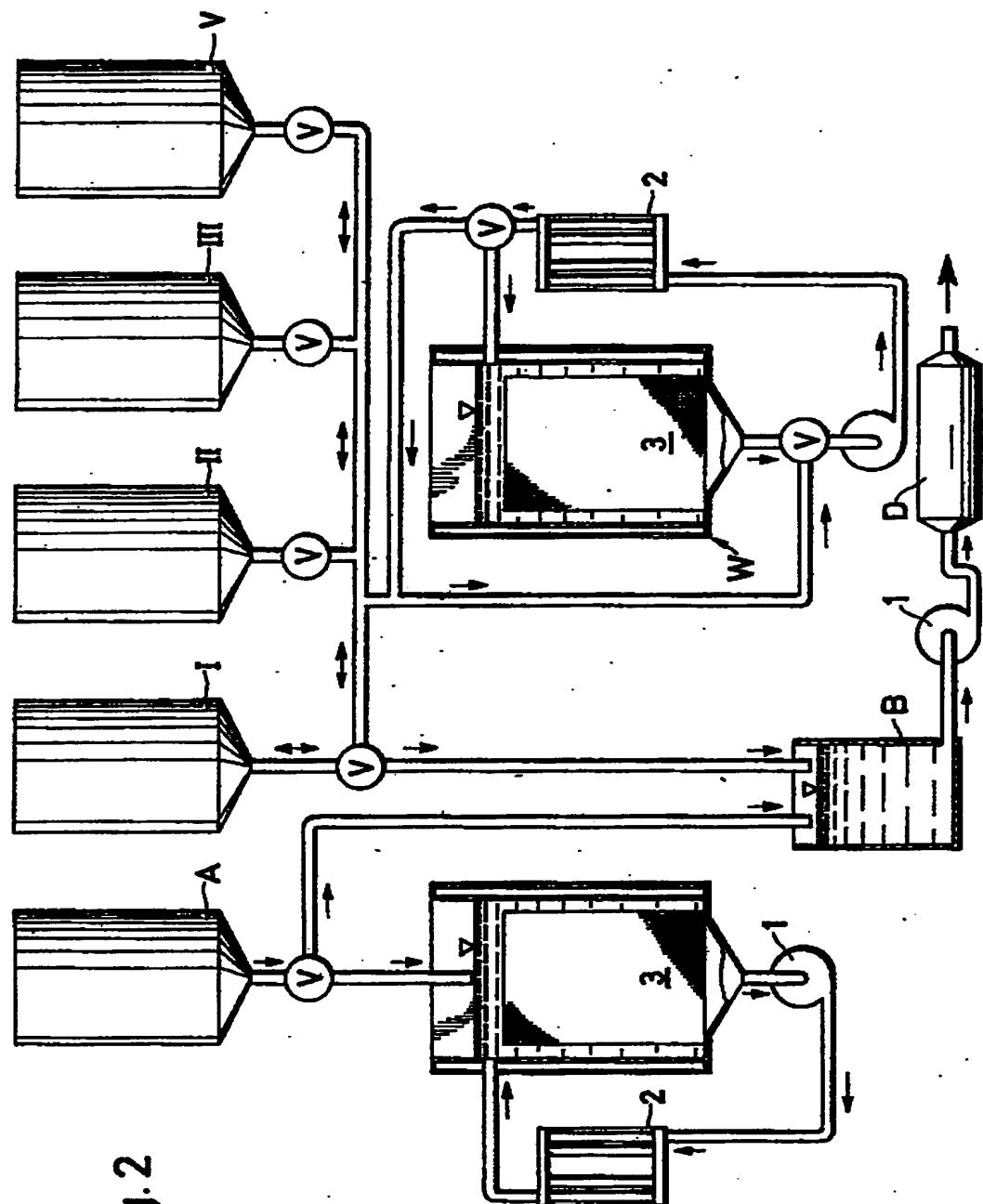


Fig. 2

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.